

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

A2

## Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffk erpern

**Patent number:** DE2131792  
**Publication date:** 1972-12-28  
**Inventor:** BOEDER HORST DR RER NAT  
**Applicant:** SIGRI ELEKTROGRAPHIT GMBH  
**Classification:**  
- **international:** C04B35/52  
- **european:** C01B31/00; C04B35/524; C04B35/532; C04B35/83; C08G8/00  
**Application number:** DE19712131792 19710626  
**Priority number(s):** DE19712131792 19710626

Abstract not available for DE2131792

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 04 b, 35/52

C 04 b, 35/56

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

80 b, 8/12

80 b, 8/10

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2131 792

⑳

Aktenzeichen: P 21 31 792.0

㉑

Anmeldetag: 26. Juni 1971

㉒

Offenlegungstag: 28. Dezember 1972

㉓

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffkörpern

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Sigi Elektrographit GmbH, 8901 Meitingen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Böder, Horst, Dr. rer. nat., 8851 Westendorf

DT 2131792

2131792

SIGRI ELEKTROGRAPHIT GMBH

Meitingen bei  
Augsburg, den

22. JUNI 1971

71/12

# Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffkörpern

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffkörpern durch Formen, Karbonisieren und gegebenenfalls Graphitieren eines kohlenstoffhaltige Feststoffe und härtbare Bindemittel enthaltenden Gemischs.

Durch Formen von Gemischen aus kohlenstoffhaltigen Feststoffen und Bindemitteln hergestellte Körper weisen im allgemeinen zwei Phasen auf, eine aus Petrolkoks, Pechkoks, Ruß, Graphit und dergleichen bestehende, beim Karbonisieren inerte Feststoffphase mit einem Gehalt an fixem Kohlenstoff von nahezu 100 %, und eine aus Steinkohlenteerpech, Kunstharzen oder dergleichen bestehende Bindemittelphase, die beträchtliche Mengen flüchtiger Kohlenstoffverbindungen enthält. Durch Abspaltung der flüchtigen Verbindungen während der Karbonisierungsbehandlung entstehen an den Phasengrenzen Zugspannungen, die qualitätsmindernde Risse auslösen oder den Körper vollständig zerstören. Zur Verminderung der Größe der schädlichen Spannungen ist vorgeschlagen worden, als Bindemittel Pech und Harze mit kleinen Gehalten an flüchtigen Stoffen zu verwenden. Derartige Bindemittel weisen jedoch eine unzureichende Bildsamkeit und Benetzbarkeit auf, so daß brauchbare Lösungen nicht erreicht wurden.

Zur Vermeidung dieser Nachteile ist die Verwendung

einphasiger Gemische vorgeschlagen worden. Nach der deutschen Patentschrift 1 113 214 ist es bekannt, Kohlenstoff- bzw. Graphitkörper, die nur eine geringe Gasdurchlässigkeit aufweisen, dadurch herzustellen, daß feinstgemahlener Zellstoff in Wasser suspendiert, die Suspension entwässert und die erhaltenen Formkörper durch langsames Erhitzen unter Luftabschluß karbonisiert bzw. graphitiert werden. Die Herstellung von maßgenauen Formkörpern ist nach diesem Verfahren nicht möglich, da der Formkörper beim Trocknen um etwa 50 % und beim anschließenden Karbonisieren um ca. 32 % schrumpft.

Nach der deutschen Offenlegungsschrift 1 471 364 ist es schließlich bekannt, glasartige Kohlenstoffkörper durch Erhitzen von Phenolaldehydharzen auf eine Temperatur von mindestens 1400°C herzustellen. Die nach diesem Verfahren hergestellten Formkörper weisen eine sehr geringe Permeabilität, eine gute Oxidationsbeständigkeit sowie hohe Festigkeiten auf. Wegen der großen, während der Karbonisierungsbehandlung entstehenden Spaltgasmengen, die durch Diffusion abzuführen sind, entstehen bei der Herstellung großformatiger Körper jedoch beträchtliche Schwierigkeiten und das Verfahren ist auf Körper mit verhältnismäßig kleinen Wandstärken beschränkt.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile der bekannten Verfahren zu vermeiden und insbesondere die Herstellung von beliebig geformten maßgenauen Kohlenstoffkörpern auch größerer Abmessung zu ermöglichen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Feststoffe und Bindemittel verwendet werden, deren Gewichtsverluste in der Karbonisierungsstufe wenigstens 40 % bzw. weniger als 60 % betragen.

Nach einer bevorzugten Ausführung der Erfindung weisen Feststoffe und Bindemittel den gleichen Gewichtsverlust auf. Geeignete Feststoffe sind vorwiegend aus Cellulose bestehende Materialien, wie Sägemehl, Holzschliff, Papierbrei oder Gemenge dieser Materialien, oder gemahlene, gehärtete Kunstharze. Vorteilhafte Bindemittel sind nach der Erfindung härtbare Kunstharze, wie Phenolformaldehydharze, Furanharze oder Gemische dieser Harze.

Nach einer bevorzugten Ausführung der Erfindung weist das aus Feststoffen und Bindemitteln bestehende Gemisch eine spachtelfähige Konsistenz auf. Das geformte Gemisch wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 100 und 200° gehärtet und anschließend durch Erhitzen auf 800 - 1000°C in inerter Atmosphäre karbonisiert, wobei der Temperaturanstieg zwischen 350 und 600°C 3 - 4°C/h beträgt.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß in Kohlenstoffkörpern die Bildung von qualitätsmindernden Rissen während der Karbonisierungsbehandlung dann vermieden wird, wenn die im Formkörper enthaltenen Feststoffe und Bindemittel die gleichen Schrumpfeigenschaften aufweisen und insbesondere beim Erhitzen um etwa den gleichen Betrag isotrop schrumpfen. Nach der Erfindung hergestellte Formkörper sind nicht

nur frei von inneren Spannungen, sondern weisen zudem eine gleichförmige, glasförmigem Kohlenstoff ähnliche Struktur und eine hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit auf. Infolge der reproduzierbaren, isotropen Schrumpfung sind beliebig geformte Körper auch größerer Abmessungen maßgenau herzustellen.

Nach der Erfindung werden pulver-, span- oder faserförmige Cellulose, gegebenenfalls nach einer geeigneten Trocknungsbehandlung mit einem härtbaren Kunstharz gemischt, durch Pressen, Rütteln oder Spachteln zu Körpern geformt, das Bindemittel anschließend durch Erhitzen auf 100 - 200° gehärtet und die Formkörper dann durch weiteres Erhitzen in inerter Atmosphäre auf 800 - 1000°C karbonisiert. Die Schrumpfung während der Karbonisierung beträgt linear ca. 22 %. Gegebenenfalls werden die karbonisierten Körper durch weiteres Erhitzen auf Temperaturen > 2500°C graphitisiert, wobei sie um etwa 6 - 7 % schrumpfen. Zur Herstellung von nach der Erfindung als Feststoff geeigneten Harzen werden Phenolaldehydharze, Furanharze oder andere härtbare Harze in Formen auf eine Temperatur von etwa 200°C erhitzt und die dabei entstandene feste Harzmasse nach der Abkühlung auf Raumtemperatur gemahlen.

Die nach der Erfindung hergestellten Kohlenstoff- bzw. Graphitkörper sind besonders für feuerfeste Auskleidungen, Auskleidungen von Elektrolysezellen und Ofenisolierungen geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den folgenden Beispielen erläutert:

### Beispiel 1

800 g Sägemehl mit einer Korngröße von 500 - 1000  $\mu$ m wurde mit 330 g Furfurylalkohol, dem 2 % Methylcellulose und 3 % p-Toluolsulfonsäure zugesetzt waren, gemischt. Die spachtelfähige Masse wurde auf eine Halbkugelform aus Stahl aufgetragen, dann durch Erhitzen in einem Trockenschrank auf 150° gehärtet und nach Entfernen der Blechform in einem Kammerofen erhitzt. Der Temperaturanstieg zwischen 400 und 700°C betrug etwa 3,5°C/h, die Maximaltemperatur 1050°C.

Der kugelschalenförmige Körper schrumpfte tangential um ca. 20 %, radial um ca. 24 %. Der Gewichtsverlust betrug 48,5 %. Der karbonisierte Körper wies die folgenden technologischen Eigenschaften auf:

scheinbare Dichte:	1,07 g/cm <sup>3</sup>
wahre Dichte:	1,55 g/cm <sup>3</sup>
Biegefestigkeit:	105 kp/cm <sup>2</sup>
Elastizitätsmodul:	700 000 kp/cm <sup>2</sup>
thermischer Ausdehnungskoeffizient:	(20 - 1000°C) 2,9 x 10 <sup>-6</sup> /°C
Wärmeleitfähigkeit:	0,65 kcal/mhgrd



Beispiel 2

2500 g langfaseriger Holzschliff wurde auf einer Filterpresse entwässert und mit 3000 g Furfurylalcohol, 500 g Phenolformaldehydharz, 170 g Methylcellulose und 140 g Benzolsulfonsäure versetzt. Die Masse wurde gemischt, zu einem würfelförmigem Körper mit etwa 20 cm Kantenlänge verpreßt und anschließend wie in Beispiel 1 gehärtet und karbonisiert.

Die scheinbare Dichte des karbonisierten Körpers betrug  $1,15 \text{ g/cm}^3$ , die Biegefestigkeit  $120 \text{ kp/cm}^2$ . Zur Prüfung der Temperaturwechselbeständigkeit wurde der Körper zehnmal auf ca.  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt und in Wasser abgeschreckt. Die Bildung von Rissen, oberflächliche Materialablösungen und sonstige Fehler konnten nicht festgestellt werden.

Beispiel 3

Ca. 500 g Phenolformaldehydharz mit einer Zähigkeit von etwa 2800 cP wurde in flachen Formen bei einer Temperatur von  $190^\circ\text{C}$  gehärtet und dann in einer Schwingmühle aufgemahlen. 2500 g gemahlenes Harz wurde dann mit 1500 g Furfurylalkohol, 1000 g Phenolformaldehydharz und 100 g Oxalsäure gemischt und anschließend zu einem zylindrischen Körper verpreßt. Härtung und Karbonisierung erfolgte wie in Beispiel 1.

Der karbonisierte Zylinder wurde dann in einem Widerstandsofen bei einer Temperatur von etwa 2800°C graphitiert. Der graphitierte Körper wies die folgenden technologischen Eigenschaften auf:

scheinbare Dichte:	1,35 g/cm <sup>3</sup>
wahre Dichte:	1,56 g/cm <sup>3</sup>
Biegefestigkeit:	200 kp/cm <sup>2</sup>
Thermischer Ausdehnungskoeffizient:	20 - 1000°C) 3,1 x 10 <sup>-6</sup> /°C

#### 7 Patentansprüche

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffkörpern durch Formen, Karbonisieren und gegebenenfalls Graphitieren eines kohlenstoffhaltige Feststoffe und härtbare Bindemittel enthaltenden Gemischs, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß in der Karbonisierungsstufe die Gewichtsverluste von Feststoff und Bindemittel wenigstens 40 % bzw. weniger als 60 % betragen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß Feststoff und Bindemittel den gleichen Gewichtsverlust aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß als Feststoffe vorwiegend aus Cellulose bestehende Materialien, wie Sägemehl, Holzschliff, Papierbrei oder Gemenge dieser Materialien verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß als Feststoffe gemahlene, gehärtete Kunstharze verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß als Bindemittel härtbare Kunstharze, wie Phenolformaldehydharze, Furanharze oder Gemische dieser Harze verwendet werden.

PA 71/12 Dr. We/ex

- 9 -

209853/0973

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das aus Fest-  
stoffen und Bindemitteln bestehende Gemisch  
eine spachtelfähige Konsistenz aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das geformte  
Gemisch bei einer Temperatur von 100 bis  
200°C gehärtet und anschließend durch Er-  
hitzen auf 800 bis 1000°C karbonisiert wird,  
wobei der Temperaturanstieg zwischen 350 und  
600°C 3 bis 4°C/h beträgt.

PA 1/12 Dr. We/ex